

Higuchi et al

File
copy

JP-09-269409-A

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-269409

(43) 公開日 平成9年(1997)10月14日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|----------------|--------|
| G 0 2 B 5/20 | 1 0 1 | | G 0 2 B 5/20 | 1 0 1 |
| C 0 8 F 2/44 | M C P | | C 0 8 F 2/44 | M C P |
| | MDH | | 2/50 | MDH |
| G 0 2 F 1/1335 | 5 0 5 | | G 0 2 F 1/1335 | 5 0 5 |
| G 0 3 F 7/004 | 5 0 5 | | G 0 3 F 7/004 | 5 0 5 |

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-99601

(22) 出願日 平成8年(1996)3月29日

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 日口 洋一

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 新尾 栄樹

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 森 宏之

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54) 【発明の名称】 感光性着色組成物及びカラーフィルター

(57) 【要約】

【課題】 高信頼性、高感度、高精度で、アルカリ現像剤に対して高い溶解度を有する着色レジスト、及びカラーフィルターを提供すること。

【解決手段】 側鎖に反応性二重結合基を有するアルカリ可溶性バインダー、顔料、光重合性モノマー及び溶剤を主成分とする感光性着色組成物において、溶剤を除く該組成物の現像液に対する溶解速度が、10～500mg/アルカリ濃度0.1重量%現像液1リットル/1min.であることを特徴とする感光性着色組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】側鎖に反応性二重結合基を有するアルカリ可溶性バインダー、顔料、光重合性モノマー及び溶剤を主成分とする感光性着色組成物において、溶剤を除く該組成物の現像液に対する溶解速度が、10～500mg/アルカリ濃度0.1重量%現像液1リットル/1min.であることを特徴とする感光性着色組成物。

【請求項2】アルカリ可溶性バインダー中の反応性二重結合基の含有量が、該樹脂1g当り 1.0×10^{-4} ～ 1.0×10^{-2} モルである請求項1に記載の感光性着色組成物。

【請求項3】アルカリ可溶性バインダーが、カルボキシル基を有するアクリル系樹脂である請求項1又は2に記載の感光性着色組成物。

【請求項4】アルカリ可溶性バインダーが、少なくとも(メタ)アクリル酸、スチレン及びベンジル(メタ)アクリレートよりなる3系以上の共重合体に、反応性二重結合基を導入した樹脂である請求項1～3のいずれか1項に記載の感光性着色組成物。

【請求項5】アルカリ可溶性バインダーの酸価が、60～250mg KOH/gである請求項1～4のいずれか1項に記載の感光性着色組成物。

【請求項6】アルカリ可溶性バインダーの分子量が1万～7万である請求項1～5のいずれか1項に記載の感光性着色組成物。

【請求項7】光重合性モノマーが、少なくとも1種以上の3官能以上の(メタ)アクリレートモノマーと光重合開始剤とを含有する請求項1～6のいずれか1項に記載の感光性着色組成物。

【請求項8】光重合開始剤が分光吸収スペクトルで300～400nmに最大吸収波長を有する請求項1～7のいずれか1項に記載の感光性着色組成物。

【請求項9】顔料の表面の少なくとも一部が、アルカリ可溶性バインダー及び/又は分散剤で被覆されたものである請求項1～8のいずれか1項に記載の感光性着色組成物。

【請求項10】透明基板上に、赤、緑及び青の画素及び/又はブラックマトリックスとを設け、更に表面に透明電極層を設けたカラーフィルターであって、前記画素及び/又はブラックマトリックスが請求項1～9のいずれか1項に記載の感光性着色組成物から形成されていることを特徴とするカラーフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子ディスプレイ並びにカラー表示用イメージセンサー等の分野で使用されるカラーフィルターの製造に使用する感光性着色組成物(以下単に着色レジストという)及びカラーフィルターに関し、特に液晶ディスプレイ並びにCCD等のイメージセンサー用途に最適であるカラーフィルター及びその

製造に使用する着色レジストに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、液晶駆動のディスプレイにおいて、特にカラー表示をするためには、液晶セル構成中のカラーフィルターが最も重要な部材であることは云うまでもない。その構成は、TFT、STN、TN等タイプによって若干異なるが、ガラス表面上に(1)遮光用のブラック部(Bk)、(2)カラー表示用のRed(R)、Green(G)及びBlue(B)のマトリックス、(3)カラーマトリックスを保持する透明な膜、更に液晶を駆動するための透明電極膜の4つの部材層からなっている。これらの層のうちのカラーマトリックス層を形成するために種々の方法が考案されている。現状では、染色法、顔料分散法、印刷法及び電着法と大きく分けて4種の方法が実用化されている。但し各々の方式において品質性能及び低コスト化に対してそれぞれ固有の問題があり、その問題解決が検討されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】例えば、染色法によるカラーフィルターは、撮像管用途を主流に実用化されている。この方法では、ガラス基板上に、可染性感光膜を形成し、フォトマスクを介してパターン露光し、これを現像することによって被染色パターンを形成する。これを3原色の1色目に染色する。その後、防染処理を行って、2色目の工程に入り、可染性感光膜の形成からの手順を繰り返し、2色目と3色目の画素パターンを形成する。次に画素部の保護と平坦化のために、表面に透明トップコート層を設置し、その上に透明電極用のITO膜を成膜する。このように染色法ではカラーフィルターの形成プロセスが非常に長い。

【0004】更には可染性感光膜は、ゼラチン、カゼイン等の天然高分子材料に重クロム酸塩で感光性を付与したものであるが、感光性材料が染料による染色性を有する材料に限定されてくることや、染料自身の耐光性及び耐熱性においても問題が生じる。又、印刷法による製造においては、熱硬化性樹脂又は紫外線硬化性樹脂に顔料を分散したインクを用いて各画素を印刷して作製するが、高精度のパターン形成が困難であるとともに、印刷時の機械的振動等を除外しきれないために形成されるカラーフィルターの表面平滑性において問題が生じる。

【0005】更に、電着法においては、ガラス基板上にITO膜を形成し、これをパターニングする。カルボキシル基を導入した透明で安定なポリマーに顔料を分散して水に溶かす。ポリマーはカルボキシル基のためにマイナスに帯電しており、顔料を含有したポリマーがパターニングしたITO膜に付着する。これをR、G、Bの3色分繰り返し、更にBkによりブラックマトリックスを形成する。先にポリマーが付着したITO膜はポリマーによって絶縁化されるので他の色との混色は起こらない。しかしながら、この方法によるカラーフィルター

は、パターン精度や膜厚制御では優れているが、ITO成膜工程が別に2回必要となることと、画素パターンに自由度が低いという問題が生じる。

【0006】上述の如く、従来技術によりカラーフィルターを作製する場合、用いる材料によって製造工程並びに加工工程数が大きく異なってくる。その意味では染色法よりは顔料分散法による着色レジストを用いた方が有利となる。従来、顔料を用いたカラーフィルター形成用材料は大きく2つに分類される。その1つは顔料をアクリル樹脂等の被膜形成材料中に分散剤等により分散して基板上に塗布及び乾燥して着色層を形成した後、その上にポジ型レジスト(感光性樹脂)を塗布及び乾燥し、マスクを用いて露光後、現像してレジストのパターンを形成する。レジストが除去された部分の着色層をエッチングにより除去して、着色層とレジスト層とからなるパターンを形成し、その後不要となった着色層上のレジストを剥離して着色パターンを完成させる方法である。

【0007】その2は、顔料とそのベヒクルとからなる組成物に、光重合性モノマーと光重合開始剤又は感光剤を添加して着色レジストとし、これを基板上に塗布、乾燥、露光及び現像を行い、着色パターンを形成する方法である。この場合の感光剤としては、ビスアジド化合物、ジアゾ化合物等があり、又、光重合開始剤としては、アセトフェノン、ベンジルジメチルケタール等が使用されているが、着色レジスト中に顔料が含まれているために、露光しても紫外線が顔料に吸収されるので、着色レジストが低感度である。従って完全硬化までにはかなりの光エネルギー並びに光照射時間を要するという問題がある。

【0008】上述の如く、着色レジストを使用してカラーフィルターを作製するには、製造及び加工における工程の長短並びに収率が大きな問題点となる。着色レジストの設計並びに合成においても、上述より明らかなように、顔料型は樹脂を選ばないので染料型よりも顔料型着色レジストを用いた方が有利である。但し、この場合、露光後の現像工程におけるアルカリ現像液に対する着色レジストの溶解性が重要な問題となる。即ち、人体への影響も考慮すると有機溶剤による現像よりは、低濃度アルカリ水系現像剤による現像が望ましく、そのためにはこの水系現像剤に十分な溶解性を示す着色レジストの設計が必要である。更には、カラーフィルター製造ラインにおいて、現像工程時において現像及び剥離された不要の着色レジスト膜が製品に対して再付着すると、その再付着がその後の連続した加工工程においてカラーフィルター欠損や欠陥製品の原因となってくる。又、現像において剥離された着色レジスト膜が現像タンク内で沈澱したり付着したりして、タンク内に蓄積された場合には、タンク内の洗浄並びに整備が頻繁に必要となり、その洗浄や整備に手間が多くかかってしまい、生産性において大きな問題となる。

【0009】以上の理由により、顔料分散型着色レジストは、その構成材料においてアルカリ水系現像剤に対して均一に、しかもパターン細りがなく、正確に現像されることが必要である。更に顔料分散型着色レジスト側に問われてくる問題点としては、製造ラインで使用される露光光源波長に着色レジスト側の硬化感度波長が一致してくることが必要である。即ち、光硬化の効率の面からより長波長の光で顔料分散型着色レジスト膜の内部まで硬化させることが必要となる。従って本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、高信頼性、高感度、高精度で、アルカリ現像剤に対して高い溶解度を有する着色レジスト、及びカラーフィルターを提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述の課題を解決するものであって、まず、着色レジストの型に対する選択として顔料分散型着色レジストを採用した。即ち、染色法の欠点は耐薬品性、耐熱性、耐光性に劣る点にあるが、これらは主に着色に使用する染料の問題である。そこで、着色剤として染料に代えて顔料を使用した。次に着色レジストを構成する被膜形成成分については、それらの成分組成物の現像液に対する溶解速度が、10～500mg/アルカリ濃度0.1重量%現像液1リットル/1min.になるように上記の被膜形成成分を設計した。尚、本発明における着色レジストの溶解速度とは、着色レジスト組成物を用いてガラス基板上に面積100mm×100mm及び厚み1.0μmの塗膜を形成し、該塗膜を室温(25℃)で15分間乾燥後、クリーンオープン中で90℃で3分間プリベークしたものを、温度23～25℃の現像液に1分間浸漬したときに、塗膜から現像液に溶出した着色レジスト成分の重量をいう。で形成し、ル

【0011】これらのレジスト膜の被膜形成成分の溶解速度は、現像工程との関連を鋭意検討した結果得られた値であって、これを満足する着色レジストの被膜形成成分の組成は、側鎖に反応性二重結合基を有するアルカリ可溶性バインダー、顔料、光重合性モノマー及び溶剤を主成分としてなるものとした。これにより現像特性を制御可能とし、製品に対する高信頼性、高解像度化に至り、側鎖に反応性二重結合基を有するアルカリ可溶性バインダーを用いることにより、着色レジストを高感度化することに成功した。尚、本発明においていうアルカリ現像液とは、現像を水系で行うため、狭義には現像時にOH⁻を放出する現像液である。このアルカリ現像液のpHは、好ましくは7.5～12、最適には8～10までの領域であり、使用するアルカリ成分は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、更に有機アンモニウム系化合物、例えば、水酸化テトラエチルアンモニウム、その他、硫化物、酸化物或いは弱酸の陰イオン(例えば、F⁻、CN⁻等)等により加水分

解されたものが挙げられる。又、このpH領域の緩衝溶液を調製してアルカリ現像液として使用してもよい。

【0012】以上より本発明によれば、着色レジストによるカラーフィルター作製工程において、特定の着色レジストを用いることによって、フォトファブ리케이션法を応用することが可能となり、高精度で且つ表面平滑性が良好な複数のパターンを容易に同じ状態で得ることができ、顔料を使用することからも耐熱性及び耐環境性の良好なカラーフィルターを得ることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】次に好ましい発明の実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明の着色レジストは、側鎖に反応性二重結合基を有するアルカリ可溶性バインダー、顔料、光重合性モノマー及び溶剤を主成分とする着色レジストにおいて、溶剤を除く該組成物の現像液に対する溶解速度が、10～500mg/アルカリ濃度0.1重量%現像液1リットル/1min.であることを特徴としている。

【0014】上記顔料としては、従来のカラーフィルターの製造に使用されている公知の顔料はいずれも使用することができる。具体的には、例えば、有機顔料としては、フタロシアニン系、アゾ系、縮合アゾ系、アンスラキノ系、ペリノン・ペリレン系、インジゴ・チオインジゴ系、イソインドリノ系、アゾメチン系、アゾメチンアゾ系、ジオキサジン系、キナクリドン系、アニリンブラック系、トリフェニルメタン系及びカーボンブラック等が挙げられる。これらの中で特に好ましい顔料としては、赤色 (Red) としてC. I. No. 9、C. I. No. 97、C. I. No. 122、C. I. No. 123、C. I. No. 149、C. I. No. 168、C. I. No. 177、C. I. No. 180、C. I. No. 192、C. I. No. 215等が、緑色 (Green) としては、C. I. No. 7、C. I. No. 36等が、青色 (Blue) としてはC. I. No. 15、C. I. No. 22、C. I. No. 60、C. I. No. 64等が挙げられる。

【0015】更に顔料を単独ではなく、複数種類組み合わせさせて分光補正を行う場合には、以下のようなカラーインデックスでピグメントに分類されている顔料、例えば、C. I. ピグメントイエロー24、C. I. ピグメントイエロー31、C. I. ピグメントイエロー53、C. I. ピグメントイエロー83、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントレッド105、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド176、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントバイオレット14、C. I. ピグメントバイオレット29、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー22、C. I. ピグメントブルー28、C. I. ピグメントグリーン15、C. I. ピグメントグリーン2

5、C. I. ピグメントグリーン36、C. I. ピグメントブラウン28、C. I. ピグメントブラック1、C. I. ピグメントブラック7等が挙げられる。更に本発明において、これらの顔料は乾燥した微粉末状の他、水性過剰ケーキ或いは水性懸濁液の状態でも使用することができる。尚、使用する顔料は、後述の分散剤及び/又は側鎖に反応性二重結合基を有するアルカリ可溶性バインダーによって予め分散処理しておくことが好ましい。

10 【0016】本発明の着色レジストは、更に必要に応じて顔料の分散剤を含有することができる。顔料の分散剤としては広範囲のものから適宜選択して使用することができる。例えば、界面活性剤、顔料の中間体、染料の中間体、ソルスパス等が使用される。顔料分散の際の分散剤の使用量は特に限定されないが、好ましくは顔料100重量部当たり1～10重量部である。但しこの分散剤は、着色レジストに使用する顔料の凝集を防ぎ且つ顔料を均一に分散させる作用がなければならない。従って分散剤自体も、製造するカラーフィルターの諸物性を阻害するようなことがあってはならず、更には耐熱性及び黄変性も考慮して選択する必要がある。更に本発明では、顔料を処理するために、分散剤と併用する側鎖に反応性二重結合基を有するアルカリ可溶性バインダーの量は、顔料100重量部当たり約0～40重量部が好ましく、5～30重量部の範囲が更に好ましい。

30 【0017】本発明で使用する側鎖に反応性二重結合基を有するアルカリ可溶性バインダーは、画素を形成する着色レジストの被膜のアルカリ現像液に対する現像性、被膜形成材、着色レジストの粘度調整剤及び顔料の分散安定剤として作用する。更に、アルカリ可溶性バインダーに、その側鎖に反応性二重結合基を導入することによって、着色レジスト単位重量当たりの二重結合の数が増加し、露光部と未露光部とのコントラストが付け易くなり、高感度及び高解像度を達成することができる。本発明で使用する側鎖に反応性二重結合基を有するアルカリ可溶性バインダーは、公知のアルカリ可溶性バインダーに二重結合基を導入することにより得ることができる。例えば、アクリル酸系樹脂のようにカルボキシル基を有するアルカリ可溶性バインダーに対して、グリシジル基含有(メタ)アクリレート化合物を反応させる方法や、ヒドロキシアクリル酸エステル系樹脂のように水酸基を有する樹脂に対して、イソシアネート基含有(メタ)アクリレートを反応させる方法等が挙げられる。

50 【0018】アルカリ可溶性バインダー中の側鎖としての反応性二重結合基の含有量については、特に限定されないが、樹脂1g当り $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ モル、より好ましくは $0.5 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-3}$ モルの範囲である。反応性二重結合基の含有量が、樹脂1g当り 1.0×10^{-4} モルより少ないと、二重結合基導入による感度の向上が現れにくくなり、 1.0×10

・2モルを超えると感度が高くなりすぎる傾向があり、場合によっては適正露光値のマージナルゾーンが狭くなることによる露光かぶりによる影響から、露光及び現像後パターン上にフリッジが発生することがある。

【0019】本発明で使用する側鎖に反応性二重結合基を有するアルカリ可溶性バインダーのベースになる樹脂は、前述の通り、公知の樹脂であれば特に制限されない。具体的には、例えば、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、(メタ)アクリロイル基を有する感光性モノマー及びオリゴマーが挙げられる。更には、ポリ(メタ)アクリル酸エステル又はその部分加水分解物、ポリ酢酸ビニル又はその部分鹸化物、ポリビニルフェノール、フェノールノボラック、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリクロロブレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリビニルピロリドン、スチレンと無水マレイン酸の共重合体又はそのハーフエステル、更に(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル等の共重合可能なモノマーから選ばれた、ガラス転移点が35℃以上である共重合体等が挙げられる。

【0020】これらの中で特に好ましいアルカリ可溶性バインダーは、少なくとも(メタ)アクリル酸、スチレン及びベンジル(メタ)アクリレートからなる三系以上の共重合体に、側鎖として反応性二重結合基を導入したものである。これらの共重合体の共重合比は任意であるが、好ましい範囲は全体を100モルとした場合、(メタ)アクリル酸約20～40モル、スチレン約25～45モル、及びベンジル(メタ)アクリレート約10～50モルの共重合体である。該共重合体は前述の分散剤とともに着色レジスト中の顔料の安定化を図る目的をも有し、その分子量は約1万～7万が好ましい。又、適度なアルカリ現像液耐性を付与するためには、その好ましい酸価が約60～250mg KOH/gの範囲であり、更に好ましくは110～170mg KOH/gの範囲である。上記の共重合比率並びに酸価のバランスが悪いと露光・現像後においてパターン解像はされるが、アルカリ現像液に対する耐性がなく、現像パターン面に小さな皺やクラックが発生し、ここからアルカリ現像液の浸透が急速に起こることによって、最終的にはガラス基板面から着色レジスト膜の剥れ(剥離)を引き起こすことがある。

【0021】本発明で使用する光重合性モノマーとしては、ラジカル重合系、カチオン重合系のいずれであってもよく、特に限定されないが、多官能(メタ)アクリレートモノマーが好ましく用いられる。多官能(メタ)アクリレートモノマーとしては例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)

アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ジグリセリントetra(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントetra(メタ)アクリレート、テトラトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらの成分は単独又は混合物として使用される。

【0022】これらの多官能(メタ)アクリレートモノマーは少なくとも1種の3官能以上のモノマーを多官能(メタ)アクリレートモノマー中において約30～95重量%を占める割合で用いることが好ましい。又、これらの多官能(メタ)アクリレートモノマーには、反応性希釈剤としてメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルピロリドン等の単官能性モノマーを添加することができる。

【0023】本発明に用いる光重合開始剤は、分光吸収スペクトルで300nmから400nmに最大吸収波長を有するものが望ましい。これに該当する光重合開始剤としては、例えば、紫外線のエネルギーによりフリーラジカルを発生する化合物であって、ベンゾイン、ベンゾフェノン、アセトフェノン等のベンゾフェノン誘導体、又はそれらのエステル等の誘導体、チオキサントン並びにチオキサントン誘導体、含窒素複素環化合物としてベンズイミダゾール並びにイミダゾール誘導体、ハロゲン含有化合物としてクロロスルホニル及びクロロメチル多核芳香族化合物、クロロメチル複素環式化合物、クロロメチルベンゾフェノン類、フルオレノン類、ハロアルカン類、光還元性色素と還元剤とのレドックスカップル類、有機硫黄化合物、過酸化物類等があり、これらの一種又は二種以上の組合せによっても使用できる。

【0024】光重合開始剤の具体例としては、2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-エチル-4-(メチルチオ)フェニル-2-モルホリノー1-プロパン、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、4,4-ジエチルアミノベンゾフェノン、クロロメチルベンゾフェノン、9,10-アンスラキノン、2-メチ

ル-9、10-アンスラキノ、クロロスルホニルアンスラキノ、クロロメチルアンスラキノ、9、10-フェナンスレンキノ、キサントン、クロロキサントン、チオキサントン、クロロチオキサントン、2、4-ジエチルチオキサントン、クロロスルホニルキサントン、クロロメチルベンゾチアゾール等が挙げられる。

【0025】本発明で用いられる溶剤としては、具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール等のアルコール系溶剤、メトキシアルコール、エトキシアルコール等のセロソルブ系溶剤、メトキシエトキシエタノール、エトキシエトキシエタノール等のカルビトール系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル等のエステル系溶剤、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブアセテート系溶剤、メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテート等のカルビトールアセテート系溶剤、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性アミド溶剤、γ-ブチロラクトン等のラクトン系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン等の不飽和炭化水素系溶剤、n-ヘプタン、n-ヘキサン、n-オクタン等の飽和炭化水素系溶剤等の有機溶媒が挙げられる。これらの溶媒の中では、メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエチルセロソルブアセテート等のセロソルブアセテート系溶剤、メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテート等のカルビトールアセテート系溶剤、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶剤、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル等のエステル系溶剤が好ましい。

【0026】本発明の着色レジストの組成において、着色レジスト中に占める顔料の割合は特に限定されないが、好ましくは約40～75重量%であり、更に好ましくは約45～75重量%である。顔料が約40重量%未満であると、各画素の着色力が不十分であり、鮮明な画像の表示が困難になる場合がある。一方、顔料が約75重量%を超えると、各画素における光透過率が不十分となる場合がある。顔料はその種類、粒径、分散の状態等によって着色力、透光性等の各種光学的性質が変化するので、R、G、B及びBkとして選択した特定の顔料の物性に従って使用量を決定することが好ましい。使用量

の決定基準は、通常、形成される画素の光透過率が約80～90%となる量である。但しBkの場合には透光性は要求されない。各画素の光透過率の測定条件は、2枚の偏光板の間に測定試料を置き、偏光軸が平行な場合と、垂直な場合との輝度を求める。光線の測定波長はR部は610nm、G部は540nm、B部は450nmでそれぞれ測定した。更にBkに関しては、マイクロデンストメータによってO.D.値として測定した。更にカラーフィルター試料の膜厚は約1.5μmのものを使用した。

【0027】又、着色レジストを構成する光重合性モノマー、例えば、多官能(メタ)アクリレートモノマーの量は、顔料以外の被膜形成材料中において好ましくは約20～60重量%を占める割合であり、更に好ましくは約30～50重量%を占める割合である。多官能(メタ)アクリレートモノマーが、約20重量%未満であると、形成される画素(着色レジスト膜)の接着強度、耐熱性等の各種物理的強度が不十分になりがちであり、一方、多官能(メタ)アクリレートモノマーが約60重量%を超えると、着色レジストの安定性が低下するとともに、形成される着色レジスト膜の可撓性が不十分となる場合がある。更に現像液に対する溶解特性を向上させるためにもこの割合は考慮する必要がある。このことはパターン解像はされるが、モノマー硬化速度が大きくなりパターン周囲に対してスカムや髭が生じるからである。又、側鎖に反応性二重結合基を有するアルカリ可溶性バインダーと感光性樹脂との比率も最適化されないと同様な現象が起こり、ひどい場合には部分的な膨潤・剥離からくる着色レジスト膜の付着が生じ、正確なパターン形成を阻害することが種々検討の結果判明した。

【0028】又、側鎖に反応性二重結合基を有するアルカリ可溶性バインダーの量は、顔料以外の被膜形成材料中において好ましくは約5～80重量%を占める割合であり、更に好ましくは約10～60重量%を占める割合である。側鎖に反応性二重結合基を有するアルカリ可溶性バインダーの量が、約5重量%未満であると着色レジストの基板に対する塗布適性が低下するとともに、形成された着色レジスト膜のアルカリ現像剤に対する現像性が不十分で、形成される画素(着色レジスト膜)の接着強度、可撓性等が不十分である場合があり、一方、約80重量%を超えると、ポストバーク後の膜減率の増加、光硬化着色レジスト膜内部の未硬化物量の増加による着色レジスト膜の被膜硬度の減少等の面で不十分になる場合がある。

【0029】又、感光性樹脂中に含有される光重合開始剤の量は、顔料以外の被膜形成材料中において好ましくは約5～35重量%を占める割合であり、更に好ましくは約10～30重量%を占める割合である。光重合開始剤の量が約5重量%未満であると、着色レジストの感度が低下するとともに、形成される着色レジスト膜の耐熱

性、硬度、その他の物理的強度の面で不十分になる場合がある。尚、光重合開始剤は、顔料を十分に分散させた着色レジストに最初から添加しておいてもよいが、比較的長期間保存する場合には、使用直前に着色レジスト中に分散或いは溶解することが好ましい。尚、本発明の着色レジストは、上記成分を必須成分とするが、着色レジストの塗布適性、感度、被膜の架橋密度調整等の目的で、各種有機溶剤、各種ポリマー、増感剤、連鎖移動剤等、当該技術分野で公知の他の添加剤を必要に応じて添加することができる。

【0030】本発明の着色レジストは、前記各成分及び適当な有機溶剤を配合し、例えば、ペイントシェーカー、ビーズミル、サンドグラインドミル、ボールミル、アトライターミル、二本ロールミル等の分散機を用いて分散することによって得られる。得られる着色レジストは、有機溶剤が媒体となっている塗工液又はインキの状態であって、必要に応じて使用直前に有機溶剤を加えて*

- ・顔料（カーボンブラック、三菱化学製MA-8） 10.0部
- ・分散剤（Disperbyk 161（ビックケミー社製）） 1.0部
- ・ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PEGMEA） 70.0部

上記各成分を混合し、2本ロール等で混練分散し、更にPEGMEA希釈溶剤を加え、ペイントシェーカー又は※

※ビーズミルで分散して顔料分散液とした。

- ・上記顔料分散液（黒色） 84.0部
- ・ベンジルメタクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体（共重合比率1：1：1、分子量約3万、分子量分布： $M_w/M_n=1.7$ ）のグリシジルメタクリレート0.1%付加物（固形分40%、3-メトキシブチルアセテート溶液）（二重結合含有量 0.7×10^{-3} モル/g） 5.0部
- ・トリメチロールプロパントリアクリレート（日本化薬製） 9.0部
- ・イルガキュア-369（チバガイギー社製） 3.0部
- ・ブチルセロソルブ 40.0部

上記各成分を混合し、それにブチルセロソルブ等の希釈溶剤を加え、ペイントシェーカー又はビーズミルで分散して本発明の着色レジストとした。

【0034】ベンジルメタクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体にグリシジルメタクリレートが付加されていることは、付加後の樹脂溶液のIRスペクトルを測定し、エポキシ環の対称伸縮に由来する吸収（ 1250 cm^{-1} ）が消滅していることにより確認した。又、二重結合基が導入されていることは、同じく樹脂溶液のIRスペクトルにおいて、 $C=C$ 伸縮に由来する吸収（ 1650 cm^{-1} ）が発現していること、及び生成樹脂をアセトンに溶解した後、過マンガン酸カリウム溶液による滴定法、ヨウ素付加法（ヨウ素価）により定量した。この着色レジスト中の顔料分散粒子径は d_{50} で $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるように分散した。粒子径並びに粒度分布の確認は日機装（株）社製マイクロトラックUPA粒度分析計で行った。更に顔料のみを変更した以外は上記と同様の処方によって、それぞれの色相の本発明の着色レジストを得た。夫々の着色レジストにおける顔料は特に赤色 ★50

*希釈して使用してもよい。

【0031】上記の着色レジストを用いてカラーフィルターのパターンを形成する方法は、従来公知の方法でよく、例えば、適当な順序でR、G、B及びBkの該着色レジストを透明基板上にスピンコート、低速回転コーターやロールコーターやナイフコーター等を用いて全面コーティングを行うか、或は各種の印刷方法による全面印刷又はパターンよりやや大きな部分印刷を行い、予備乾燥後フォトマスクを密着させ、超高圧水銀灯を使用して露光を行ってパターンを焼き付ける。次いで現像及び洗浄を行い、必要に応じてポストバークを行うことによりカラーフィルターのパターンを形成することができる。

【0032】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中部又は%とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

実施例1

★（顔料名：C. I. ピグメントレッド177）は $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、緑色（顔料名：C. I. ピグメントグリーン36）は $0.35\text{ }\mu\text{m}$ 以下、青色（顔料名：C. I. ピグメントブルー15：6）は $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるように分散した。

【0035】一方、透明基板として、低膨脹ガラス（コーニング社製）を、中性洗剤による洗浄、水洗、脱脂、オゾン及び光洗浄処理したものを用意した。上記の各色の着色レジストを前記ガラス基板上にスピンコーティング法によって $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 厚になるように塗布した。膜厚は触針方式によるデックタック装置で計測した。各色レジストを塗布後、CR乾燥機にて約 100°C で3分間プリバークを行い、続けて細線パターンを施したマスクを介して、アライナーによって 200 から 2000 mJ/cm^2 まで露光量を変化させて、それぞれR、G、B及びBkのパターンを焼き付けた。

【0036】現像は、自動現像装置を使用し、アルカリ水溶液（KOH水溶液を使用、KOH濃度0.1%水溶液、pH8.5、現像液の液温 $23\sim 25^\circ\text{C}$ ）によって

13

未露光部の着色レジスト膜を溶解させた後水洗を行った。現像は均一な溶解型を示した(全ての色相において同様であった。)。更に、この着色レジスト膜の溶解速度は、現像液1リットル、1分間当たり110mgの溶出であった。パターン細線を顕微鏡により確認後、ポストベーク200℃で60分間行った。Bkに関しては感度約250mJ/cm²であった。パターン細線はスカムなどがなく、エッジ形状も正常で、各色ともに以下のように解像された。赤色は1.0μm、緑色は1.5μm、青色は1.2μm、黒色は2.5μmで、ラインアンドスペースのパターンが解像されていた。更にポストベーク後の膜減率は10%以下であることを確認した。

【0037】

実施例2

反応性二重結合基を側鎖に有するアルカリ可溶性バインダーとして、ベンジルメタクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体(共重合比率1:1:1、分子量約3万、分子量分布:Mw/Mn=1.7)のグリシジルメタクリレート0.3%付加物(固形分40%、3-メトキシブチルアセテート溶液、二重結合含有量2.3×10⁻³mol/g)を用いた以外は、実施例1と同様にして本発明の着色レジストを作成し、現像特性、解像度、感度(膜硬化に必要なUV露光量)を評価した。二重結合含有量についても実施例1と同様に定量を行った。

【0038】実施例3

反応性二重結合基を側鎖に有するアルカリ可溶性バインダーとして、ベンジルメタクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体(共重合比率1:1:1、分子量約3万、分子量分布:Mw/Mn=1.7)のグリシジルメタクリレート0.5%付加物(固形分40%、3-メトキシブチルアセテート溶液、二重結合含有量3.9×10⁻³mol/g)を用いた以外は、実施例1と同様にして本発明の着色レジストを作成し、現像特性、解像度、感度(膜硬化に必要なUV露光量)を評価した。二重結合含有量についても実施例1と同様に定量を行った。

【0039】実施例4

反応性二重結合基を側鎖に有するアルカリ可溶性バインダーとして、ベンジルメタクリレート-スチレン-アクリル酸-2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体(共重合比率1:1:1:0.1、分子量約3万、分子量分布:Mw/Mn=1.7)のメタクリルイソシアネート0.1%付加物(固形分40%、3-メトキシブチルアセテート溶液、二重結合含有量0.7×10⁻³mol

14

/g)を用いた以外は、実施例1と同様にして本発明の着色レジストを作成し、現像特性、解像度、感度(膜硬化に必要なUV露光量)を評価した。ベンジルメタクリレート-スチレン-アクリル酸-2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体にメタクリルイソシアネートが付加されていることは、付加後の樹脂溶液のIRスペクトルを測定し、N=C=O基の逆対称伸縮に由来する吸収(2250cm⁻¹)が消滅していることにより確認した。二重結合含有量についても実施例1と同様に定量を行った。

【0040】実施例5

反応性二重結合基を側鎖に有するアルカリ可溶性バインダーとして、ベンジルメタクリレート-スチレン-アクリル酸-2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体(共重合比率1:1:1:0.3、分子量約3万、分子量分布:Mw/Mn=1.7)のメタクリルイソシアネート0.3%付加物(固形分40%、3-メトキシブチルアセテート溶液、二重結合含有量2.3×10⁻³mol/g)を用いた以外は、実施例1と同様にして本発明の着色レジストを作成し、現像特性、解像度、感度(膜硬化に必要なUV露光量)を評価した。二重結合含有量についても実施例1と同様に定量を行った。比較例として側鎖に二重結合を全く有さない樹脂を用いて着色レジストを調製し、同様に着色レジストの特性を評価した。

【0041】比較例1

ベンジルメタクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体(共重合比率1:1:1、分子量約3万、分子量分布:Mw/Mn=1.7、固形分40%、3-メトキシブチルアセテート溶液)を用いた以外は、実施例1と同様にして比較例の着色レジストを作成し、現像特性、解像度、感度(膜硬化に必要なUV露光量)を評価した。

比較例2

ベンジルメタクリレート-スチレン-アクリル酸-2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体(共重合比率1:1:1:0.3、分子量約3万、分子量分布:Mw/Mn=1.7、固形分40%、3-メトキシブチルアセテート溶液)を用いた以外は、実施例1と同様にして比較例の着色レジストを作成し、現像特性、解像度、感度(膜硬化に必要なUV露光量)を評価した。以上の結果を下記表1に示す。

【0042】

【表1】

15

16

| | 樹脂酸価 (mgKOH/g) | 感度 (mJ/cm ²) | 現像特性 | 解像度 (μ mラインアンド スペース解像) | 画線均質性 |
|----------|-------------------|-----------------------------|------|-----------------------------------|-------|
| 実施例 1 | 79.5 | 250 | 溶解型 | 5 | 均質 |
| 実施例 2 | 79.5 | 200 | 溶解型 | 5 | 均質 |
| 実施例 3 | 79.5 | 150 | 溶解型 | 5 | 均質 |
| 実施例 4 | 67.2 | 250 | 溶解型 | 10 | 均質 |
| 実施例 5 | 63.1 | 200 | 溶解型 | 10 | 均質 |
| 比較例 1 | 79.5 | 500 | 溶解型 | 5 | 均質 |
| 比較例 2 | 63.1 | 500 | 溶解型 | 10 | 均質 |

【0043】以上の結果から、反応性二重結合基を側鎖に有するアルカリ可溶性バインダーを着色レジストの構成材料として用いることにより、二重結合を含まない樹脂を用いた場合に比べ、感度が著しく向上することが分かった。更にこれらの結果を元に、各着色レジストの溶解速度を前記定義の方法に従って行ない下記表の結果を得た。

【0044】

【表2】

| 着色レジスト膜 | 平均溶解速度 (mg/1リットル/1min.) |
|---------|----------------------------|
| 実施例1(黒) | 112mg |
| 実施例2(黒) | 87mg |
| 実施例3(黒) | 92mg |
| 実施例4(黒) | 55mg |
| 実施例5(黒) | 61mg |
| 比較例1(黒) | 130mg |
| 比較例2(黒) | 124mg |

*【0045】比較例3(二重結合基の含有量の影響)

実施例1における着色レジストの調製に際して、ベンジルメタクリレート-スチレン-アクリル酸-2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体の共重合比を変化させずに、二重結合基の含有量を変化させて、実施例1と同様に着色レジストを調製し、実施例1と同様に評価した。結果を表3に示す。

【0046】

【表4】

30

40

*

| 二重結合基含有量 (モル/樹脂1g) | 感度 (mJ/cm ²) | 総合評価 |
|-----------------------|-----------------------------|------|
| 5.0×10^{-5} | 800 | × |
| 1.5×10^{-4} | 500 | ○ |
| 2.7×10^{-3} | 350 | ◎ |
| 5.2×10^{-3} | 470 | ○ |
| 9.8×10^{-3} | 650 | △ |
| 5.0×10^{-2} | 680 | × |

総合評価基準

◎：基板密着性及び感度良好、10μm以下のラインアンドスペースが解像される。

○：基板密着性及び感度良好、15～10μmのラインアンドスペースの解像度パターンの一部が欠損する。

△：基板密着性がやや弱い、20μmのラインアンドスペースの解像度パターンの一部が欠損する。

×：パターン解像されず、膜剥れ現象が発生する。

【0047】

比較例4（平均溶解速度の影響）

*実施例1における着色レジスト調製に際して、ベンジルメタクリレート-スチレン-アクリル酸-2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体の共重合比（B：S：A：Hモル比）変化させて（二重結合基の量は不変）、実施例1と同様に着色レジストを調製し、実施例1と同様に評価するとともに、アルカリ濃度が0.1%（pH 8～10）である現像液1リットル中に対する着色レジスト膜の平均溶解速度を求めた。結果を表4に示す。

【0048】

*【表4】

| B：S：A：Hモル比 | 平均溶解速度 (g/1リットル/1min.) | 総合評価 |
|---------------|---------------------------|------|
| 1：1：1：0.1 | 95 | ◎ |
| 1：1：1：0.3 | 110 | ◎ |
| 0.5：0.5：1：0.1 | 300 | △ |
| 0.9：0.1：2：0.3 | 370 | × |
| 1：0.8：0.1：0.1 | 25 | × |
| 1：1.2：1.2：0.6 | 130 | ○ |

総合評価基準

◎：解像度パターンが良好、現像形式は均一溶解、画線細りなし。

○：解像度パターンの一部に画線細りがみられる。

△：解像度パターンの画線細りが生じる、基板密着力の低下でパターンの一部に欠損が生じる。

×：解像度パターンができない。

【0049】

【発明の効果】本発明によれば、感光性樹脂を用いることによりカラーフィルター作成工程にフォトファブリケーション法を応用できることが可能となり、高精度でかつ表面平滑が良好なパターンを複数容易に同じ状態で得※

※ることができる、顔料を使用することにより耐熱性、耐環境性の良好なカラーフィルターを得ることができる。

又、反応性二重結合含有樹脂を使用していることから、感度が大幅に向上し、少ない露光量で高解像度を有するカラーフィルターを得ることができる。フォトリソ法を応用してカラーフィルターを製造することが可能であり、更に高品位で且つ高耐久性の液晶カラー表示体を得ることができる。更に本発明の着色レジストは、0.1%以下の低濃度アルカリ水溶液現像液に対しても、溶解速度が大きく、溶解現像型でパターン形成される着色レジストである。

(11)

特開平9-269409

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
G03F 7/027

識別記号 庁内整理番号
511

FI
G03F 7/027

技術表示箇所
511